



12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **94810098.7**  
 22 Anmeldetag: **21.02.94**

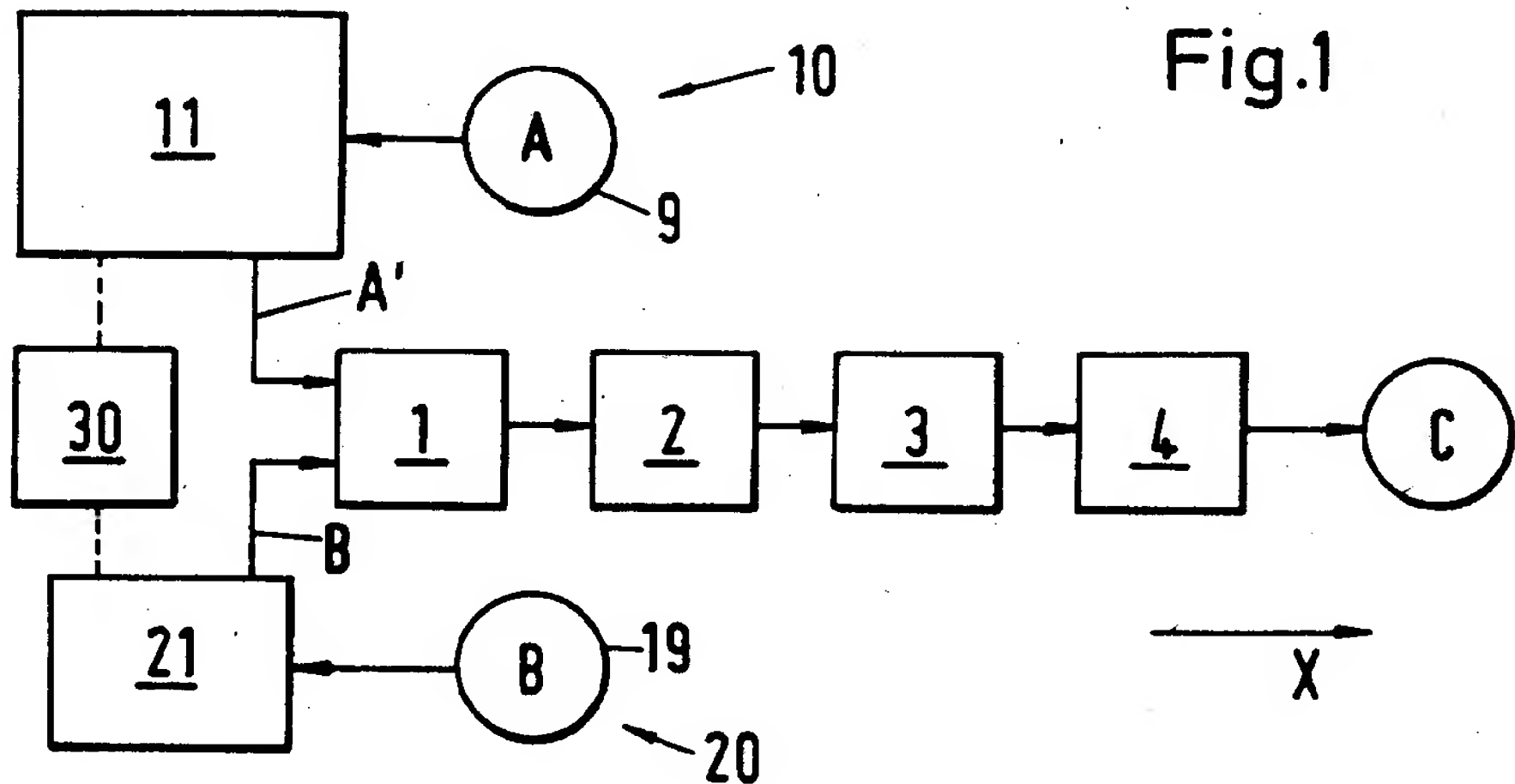
51 Int. Cl.<sup>6</sup>: **B29C 44/00, B29C 47/64, B29C 47/80, B29B 9/06, //B29K25/00, B29K105/26**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: <b>23.08.95 Patentblatt 95/34</b>	72 Erfinder: <b>Andreas, Walder</b> <b>Usterstrasse 96</b> <b>CH-8600 Dübendorf (CH)</b>
84 Benannte Vertragsstaaten: <b>AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE</b>	74 Vertreter: <b>Heubeck, Bernhard</b> <b>c/o Sulzer Management AG</b> <b>KS Patente/0007</b> <b>CH-8401 Winterthur (CH)</b>
71 Anmelder: <b>Sulzer Chemtech AG</b> <b>Hegifeldstrasse 10, Postfach 65</b> <b>CH-8404 Winterthur (CH)</b>	

54 **Verfahren zum Herstellen von expandierfähigem Kunststoff-Granulat.**

57 Beim Verfahren zum Herstellen von expandierfähigem Kunststoff-Granulat (C) wird eine Kunststoffschmelze (A') mit einem fluiden Treibmittel (B) imprägniert, wobei das Treibmittel in der Schmelze bei erhöhtem Druck in einem vorgegebenen Druckbereich nur teilweise lösbar ist. Das Verfahren umfasst folgende Schritte: 1. Dispergieren des Treibmittels in der Schmelze, 2. Halten des Gemisches im vorgegebenen Druckbereich während einer vorgegebenen

Verweilzeit, 3. Abkühlen der mit dem Treibmittel imprägnierten Schmelze auf eine Temperatur, die wenige °C über der Erstarrungstemperatur der Schmelze liegt und 4. Granulieren des abgekühlten Gemisches. Erfindungsgemäss wird mittels statischer Mischelemente auf das Gemisch eingewirkt, wobei aufgrund dieser Mischwirkung eine Entmischung verhindert wird.



EP 0 668 139 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von expandierfähigem Kunststoff-Granulat und Einrichtungen sowie Anlagen zum Durchführen bzw. Verwenden des Verfahrens.

Ein häufig verwendeter Schaumstoff wird aus Polystyrol hergestellt. Dabei wird ein Granulat aus "expandierbarem Polystyrol", EPS, zu Blöcken oder Formteilen verarbeitet, wobei in einem Zwischenschritt das Granulat vorgeschäumt wird. EPS lässt sich durch eine Suspensionspolymerisation erzeugen. Bei diesem Verfahren wird Styrol in einer wässrigen Phase unter Zugabe eines Treibmittels polymerisiert. Es entsteht dabei ein perlförbiges Granulat, das einen breiten Perlgrössenbereich aufweist. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass grosse Mengen an zu reinigendem Wasser anfallen und dass das Granulat nur in einem beschränkten Grössenbereich für die Schaumstoffherstellung verwendbar ist, so dass ein beträchtlicher Teil des erzeugten Polymerisats verworfen (oder rezykliert) werden muss.

Bei einem anderen Verfahren, das für die Herstellung von grossen Mengen an EPS wenig geeignet ist, wird das Polystyrol nach der Polymerisation mit einem Treibmittel in Druckbehältern oder in Extrudern imprägniert. Das Produkt ist ein Zylindergranulat.

Weitere Angaben zu Schaumstoffen findet man in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie (4. Auflage, 1981), Band 20, S. 415 bis 432 sowie Band 19, S. 268 und 131.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von expandierfähigem Kunststoff-Granulat, beispielsweise von EPS, zu schaffen, bei welchem grosse Mengen ohne die Nachteile der bekannten Verfahren erzeugt werden können. Bei diesem Verfahren soll eine Kunststoffschmelze mit einem fluiden Treibmittel imprägniert werden, das bei erhöhtem Druck in einem vorgegebenen Druckbereich nur teilweise in der Schmelze lösbar ist. Diese Aufgabe wird durch das Verfahren mit dem in Anspruch 1 angegebenen kennzeichnenden Merkmal gelöst. Das Verfahren kann mit einer Einrichtung gemäss Anspruch 6 oder in einer Anlage gemäss Anspruch 11 durchgeführt werden. Eine bevorzugte Verwendung einer derartigen Anlage (oder Einrichtung bzw. Verfahren) ist die Herstellung von EPS (Anspruch 15).

Grosse Mengen an EPS oder einem anderen, vergleichbaren Granulat können nicht mit Extrudern wirtschaftlich erzeugt werden, da eine Vielzahl von parallel eingesetzter Extrudern verwendet werden müsste. Durch die Verwendung der erfindungsgemässen Einrichtung, bei der die Imprägnierung der Kunststoffschmelze in einem einzigen Apparat durchführbar ist, ergibt sich ein wirtschaftlicher Vorteil. Die erfindungsgemässe Lehre beruht wesentlich auf der Erkenntnis, dass grosse Mengen an

expandierfähigem Kunststoff-Granulat nur dann in einem Apparat herstellbar sind, wenn Massnahmen gegen ein Entmischen von Schmelze und Treibmittel möglich sind und vorgesehen werden. Gemäss der Erfindung wird mittels statischer Mischelemente während des gesamten Verfahrensdurchlaufs kontinuierlich auf das Gemisch eingewirkt, und zwar so, dass eine Entmischung verhindert wird.

Bezüglich den bekannten Verfahren mit Extrudern hat das erfindungsgemässe Verfahren den weiteren Vorteil, dass wesentlich weniger Energie - um rund eine Grössenordnung weniger - für die Herstellung des expandierfähigen Kunststoff-Granulats benötigt wird. Mit diesem Vorteil verbunden ist ein zweiter, dass nämlich während des Imprägnierens ein kleinerer Temperaturanstieg erfolgt. Somit muss auch weniger Wärme abgeführt werden.

Die abhängigen Ansprüche 2 bis 4 beziehen sich auf vorteilhafte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens. Sie betreffen im einzelnen ein effizientes Verfahren zur Imprägnierung der Kunststoffschmelze mit dem Treibmittel, ein einfaches Verfahren für das Abkühlen des imprägnierten Gemisches sowie ein zweckmässiges Granulativverfahren. Durch das Merkmal des Anspruchs 5, nämlich neben dem Treibmittel ein oder mehrere Additive der Schmelze zuzumischen, kann die Qualität des Produkts vorteilhaft beeinflusst werden. Als Treibmittel wird ein Fluorchlorkohlenwasserstoff oder vorzugsweise ein niedrigsiedender Kohlenwasserstoff, insbesondere Pentan, oder ein Gemisch solcher Kohlenwasserstoffe verwendet. Als Additive kommen Flammenschutzmittel (Bromverbindungen), Gleitmittel (Öle, Stearinsäurederivate), Farben, Antioxidantien, Weichmacher oder Keimbildner (für die Zellbildung) in Frage.

Die abhängigen Ansprüche 7 bis 10 beziehen sich auf vorteilhafte Ausführungsformen der erfindungsgemässen Einrichtung und die abhängigen Ansprüche 12 bis 14 betreffen verschiedene Verwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemässen Anlage.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand der Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 ein Blockschema zur Erläuterung der Anlage oder des Verfahrens gemäss der Erfindung,
- Fig. 2 ein qualitativ dargestellter Verlauf des Drucks  $p$  für die erfindungsgemässe Einrichtung,
- Fig. 3 den Druckverlauf einer zweiten Einrichtung und
- Fig. 4 ein Schema zu einer Anlage für die erfindungsgemässe Herstellung von EPS.

Im Blockschema der Fig.1 betreffen die Bezugszeichen 1 bis 4 die vier im Oberbegriff des Anspruchs 1 genannten Verfahrensschritte: Disper-

gieren (1), Halten (2), Abkühlen (3) und Granulieren (4). Diesen Verfahrensschritten entsprechen in den Druckdiagrammen der Figuren 2 und 3 die Intervalle I, II, III und IV. Indem die einzelnen Blöcke des Schemas in Fig.1 als Anlageteile interpretiert werden, können für die Anlageteile in Fig.4 die gleichen Bezugszeichen wie beim Blockschema verwendet werden. In Fig.1 sind diese Anlageteile 1, 2, 3 und 4 linear in Richtung der x-Achse angeordnet. Die Ausgangsstoffe des Verfahrens sind ein Kunststoff A (oder ein Monomer A) und ein Treibmittel B (gegebenenfalls inklusive ein oder mehrere Additive); das Produkt ist das herzustellende expandierfähige Kunststoff-Granulat C.

Fig. 1 stellt - als Anlage interpretiert - folgende Teile dar: Eine Kunststoffquelle 10 mit einem Reservoir 9 für A und einer Vorrichtung 11, in der eine gasfreie Kunststoffschmelze A' erzeugt wird; eine Treibmittelquelle 20 mit einem B enthaltenden Reservoir 19 und einer Vorrichtung 21, mit der B dosiert abgegeben werden kann; eine Steuereinheit 30, mit der die Menge von B an die Menge von A' abgestimmt abgegeben werden kann; schliesslich die Einrichtung 1, 2, 3, 4, in der das erfindungsgemässe Verfahren durchgeführt wird.

In der Dispergierstufe 1 wird unter erhöhtem Druck die Schmelze A' mit dem Treibmittel B vermischt, wobei die Schmelze einer hohen Scherung unterworfen wird, so dass das flüssige Teibmittel als feine Tropfen in der Schmelze dispergiert wird. Während einer vorgegebenen Verweilzeit in der Stufe 2 diffundiert das Treibmittel teilweise in die Schmelze. Die in den beiden ersten Stufen stattfindende Imprägnierung wird mit Vorteil bei einer Temperatur, die beträchtlich über der Erstarrungstemperatur der Schmelze liegt, durchgeführt. Denn je höher die Temperatur ist, desto geringer ist die Viskosität der Schmelze und desto besser erfolgt die Verteilung des Treibmittels in der Schmelze.

In der Abkühlungsstufe 3 wird die mit dem Treibmittel imprägnierte Schmelze auf eine Temperatur wenige °C über der Erstarrungstemperatur der Schmelze erniedrigt. Sodann wird das abgekühlte Gemisch in der letzten Stufe 4 in Granulatform übergeführt.

Damit keine Entmischung beim Durchgang durch die Einrichtung 1, 2, 3, 4 stattfindet, wird das Gemisch in allen Verfahrensstufen sowie bei den Übertritten von einer zur nachfolgenden Stufe in Bewegung gehalten; dies geschieht erfindungsgemäss unter Verwendung von statischen Mischelementen.

Die Kunststoffquelle 10 kann einen Polymerisations-Reaktor für die Herstellung des Kunststoffs A' aus einem monomeren Ausgangsstoff A sowie eine Entgasungseinrichtung für das Polymerisat umfassen. Die Kunststoffquelle 10 kann auch eine Rezykliereinrichtung für rezyklierten Thermoplast und

eine Schmelzvorrichtung umfassen. Der Thermoplast soll vorzugsweise in sortenreiner Form vorliegen. Ferner kann als Kunststoffquelle auch eine Schmelzvorrichtung für einen granulatförmigen Thermoplast vorgesehen sein. Als Schmelzvorrichtung kommt beispielsweise ein beheizbarer Extruder in Frage.

Fig. 2 zeigt qualitativ den Verlauf des Drucks p in den vier Verfahrensstufen. Bei der Dispergierung, Intervall I, ist wegen der hohen Scherung der Druckabfall relativ gross, verglichen mit dem Druckabfall in der zweiten Stufe, Intervall II. Die Abkühlung, Intervall III, erfolgt wieder bei einem grösseren Druckabfall, der sich infolge von Massnahmen ergibt, einen effizienten Wärmetausch zu erzielen. In der Granulierstufe, Intervall IV, wird das Gemisch durch Düsen extrudiert, wobei der Druck sprungartig abfällt. Damit die gebildeten Stränge nicht durch das Treibmittel expandiert werden, muss das extrudierte Gemisch mit einem Kühlmittel, mit Vorteil Wasser, schlagartig abgekühlt werden.

Zwischen den Stufen 1 und 2 und/oder den Stufen 2 und 3 können Pumpen vorgesehen sein, mit denen der Druck jeweils wieder erhöht wird. Dies ist in Fig.3 illustriert, wo die Intervalle I' und II' solchen Massnahmen zuzuordnen sind.

Beim Ausführungsbeispiel, das in Fig.4 dargestellt ist, besteht die Kunststoffquelle 10 aus einem Polymerisations-Reaktor 12 für die Herstellung von Polystyrol aus dem monomeren Ausgangsstoff A (Styrol), einer Entgasungseinrichtung 14 für das Polymerisat und zwei Zahnrادpumpen 13 und 15. Das Treibmittel B (beispielsweise n-Pentan) wird mit einer Kolben-Dosierpumpe 21 der Schmelze A' zugeführt.

Die Imprägnierung findet in der Einheit 1, 2 statt, bei einem Eingangsdruck von beispielsweise 100 bar (= 10 MPa) und einer Temperatur von rund 200 °C. Diese Einheit umfasst mit Vorteil einen ersten statischen Mischer, einen "Schermischer" 1, für die Dispergierung des Treibmittels und einen zweiten statischen Mischer, einen "Verweilzeitmischer" 2, der sich unmittelbar an den ersten anschliesst und der für den diffusiven Transport des Treibmittels in die Schmelzephase vorgesehen ist. (Die beiden Mischer 1 und 2 sind in Fig. 4 nicht als separate Komponenten dargestellt.) Im Schermischer 1 findet das Dispergieren bei hoher Scherung der Schmelze unter Ausbildung feiner Treibmitteltropfen statt. Die hohe Scherung erhält man durch eine grosse Strömungsgeschwindigkeit. Im Verweilzeitmischer 2 wird das Gemisch während einer für den diffusiven Transport benötigten Verweilzeit einer kleinen Scherung ausgesetzt. Die ungleichen Strömungsbedingungen in den beiden Mixern erhält man, indem man für den zweiten Mischer einen wesentlich grösseren Querschnitt als



für den ersten vorsieht.

Eine Zahnpumpe 5 fördert die imprägnierte Schmelze in die Einheit 3, in der ein mit statischen Mitteln bewirkter Mischvorgang mit einem Wärmeaustausch kombiniert ist. Mit Vorteil wird eine Vorrichtung verwendet, wie sie aus der DE-A 28 39 564 bekannt ist: ein statischer Mischer, dessen sich kreuzende Stege als Wärmetauscherrohre ausgebildet sind. Der Druckabfall beträgt beispielsweise 100 bar und die Ausgangstemperatur rund 120 °C. Als Kühler kommt beispielsweise auch ein Rohrbündel-Wärmetauscher in Frage, in dessen einzelnen Rohren statische Mischelemente eingebaut sind.

Schliesslich wird die imprägnierte und abgekühlte Schmelze in einem Stranggranulator 4, der eine Düsenplatte, ein Kühlbad und eine Schneidvorrichtung umfasst (nicht dargestellt), in das gewünschte Produkt C, nämlich EPS, umgeformt. Der Druckabfall über der Düsenplatte ist mindestens 10 bar. Als Kühlbad ist ein kaltes Wasserbad (rund 10 °C) vorgesehen. Die aus den Düsen austretenden Stränge (Durchmesser kleiner als 1 mm) werden zunächst abgekühlt und anschliessend mit einem Mehrklingenmesser geschnitten. Das Produkt ist ein Granulat mit einheitlicher Grösse der Granulatkörner. Es ist daher - im Gegensatz zu der eingangs erwähnten Suspensionspolymerisation - das gesamte Produkt für die Herstellung von Schaumstoff nutzbar.

Als Granuliereinrichtung kommt neben dem Stranggranulator auch ein Heissabschlaggranulator oder ein sogenannter Unterwassergranulator in Frage. Mit dem Unterwassergranulator lässt sich ein Granulat gewinnen, dessen Körner praktisch die gleiche Form aufweisen wie die bei der Suspensionspolymerisation erzeugten Granulatkörner.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von expandierfähigem Kunststoff-Granulat aus einer Kunststoffschmelze und einem fluiden Treibmittel, das bei erhöhtem Druck in einem vorgegebenen Druckbereich nur teilweise in der Schmelze lösbar ist, folgende Schritte umfassend:
  - Dispergieren des Treibmittels in der Schmelze,
  - Halten des Gemisches im vorgegebenen Druckbereich während einer vorgegebenen Verweilzeit,
  - Abkühlen der mit dem Treibmittel imprägnierten Schmelze auf eine Temperatur, die wenige °C über der Erstarrungstemperatur der Schmelze liegt, und
  - Granulieren des abgekühlten Gemisches, welches Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass mittels statischer Mischelemente auf das

Gemisch eingewirkt wird, wobei aufgrund dieser Mischwirkung eine Entmischung verhindert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergieren bei hoher Scherung der Schmelze unter Ausbildung feiner Treibmitteltropfen durchgeführt wird und dass das Gemisch anschliessend während der vorgegebenen Verweilzeit einer kleinen Scherung ausgesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Abkühlen des Gemisches und das gleichzeitig bewirkte Mischen zumindest teilweise durch dieselben Bauteile herbeigeführt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das abgekühlte Gemisch durch Düsen extrudiert wird, wobei die gebildeten Stränge mit einem Kühlmittel, insbesondere Wasser, abgeschreckt und durch Zerkleinern in Granulatform gebracht werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich zum Treibmittel mindestens ein Additiv der Kunststoffschmelze zugemischt wird.
6. Einrichtung zum Durchführen des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen oder mehrere statische Mischer (1, 2) zum Imprägnieren der Kunststoffschmelze (A') mit dem fluiden Treibmittel (B), einen Kühler (3) für die imprägnierte Schmelze, dessen Wärmetauscher-elemente als Einbauten eines statischen Mixers ausgebildet sind, und einen Granulator (5).
7. Einrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein erster statischer Mischer (1) für die Dispergierung des Treibmittels und ein zweiter statischer Mischer (2), der sich unmittelbar an den ersten anschliesst, für die weitere Imprägnierung vorgesehen sind.
8. Einrichtung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Kühler (3) ein statischer Mischer ist, dessen sich kreuzende Stege als Wärmetauscherrohre ausgebildet sind.
9. Einrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Granulator (4) eine Düsenplatte, ein Kühlbad und eine Schneidvorrichtung umfasst.

10. Einrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Mischern (1, 2) für das Imprägnieren der Kunststoffschmelze und dem Kühler (3) eine Schmelzepumpe (5), insbesondere eine Zahnradpumpe, vorgesehen ist. 5
11. Anlage mit einer Einrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 10, zusätzlich folgende Teile umfassend: 10
- eine Kunststoffquelle (10), in der die Kunststoff-Schmelze (A') erzeugbar ist,
  - eine Treibmittelquelle (20), mit der eine dosierte Abgabe von Treibmittel (B) ausführbar ist und 15
  - eine Steuereinheit (30) zur gesteuerten, auf den Schmelzestrom abgestimmten Abgabe des Treibmittels.
12. Anlage nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffquelle (10) einen Polymerisations-Reaktor (12) für die Herstellung des Kunststoffs aus einem monomeren Ausgangsstoff (A) sowie eine Entgasungseinrichtung (14) für das Polymerisat (A') umfasst. 20 25
13. Anlage nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffquelle (10) eine Rezyklierereinrichtung für rezyklierten, insbesondere sortenreinen Thermoplast, und eine Schmelzvorrichtung, insbesondere einen beheizbaren Extruder, umfasst. 30
14. Anlage nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffquelle (10) eine Schmelzvorrichtung, insbesondere ein beheizbarer Extruder, für einen granulatförmigen Thermoplast ist. 35
15. Verwendung einer Anlage nach Anspruch 11 zur Herstellung von "expandierbarem Polystyrol", EPS, aus neu erzeugtem oder rezykliertem Polystyrol, wobei als Treibmittel (B) vorzugsweise ein niedrigsiedender Kohlenwasserstoff, insbesondere Pentan, oder ein Gemisch solcher Kohlenwasserstoffe verwendet wird. 40 45

50

55

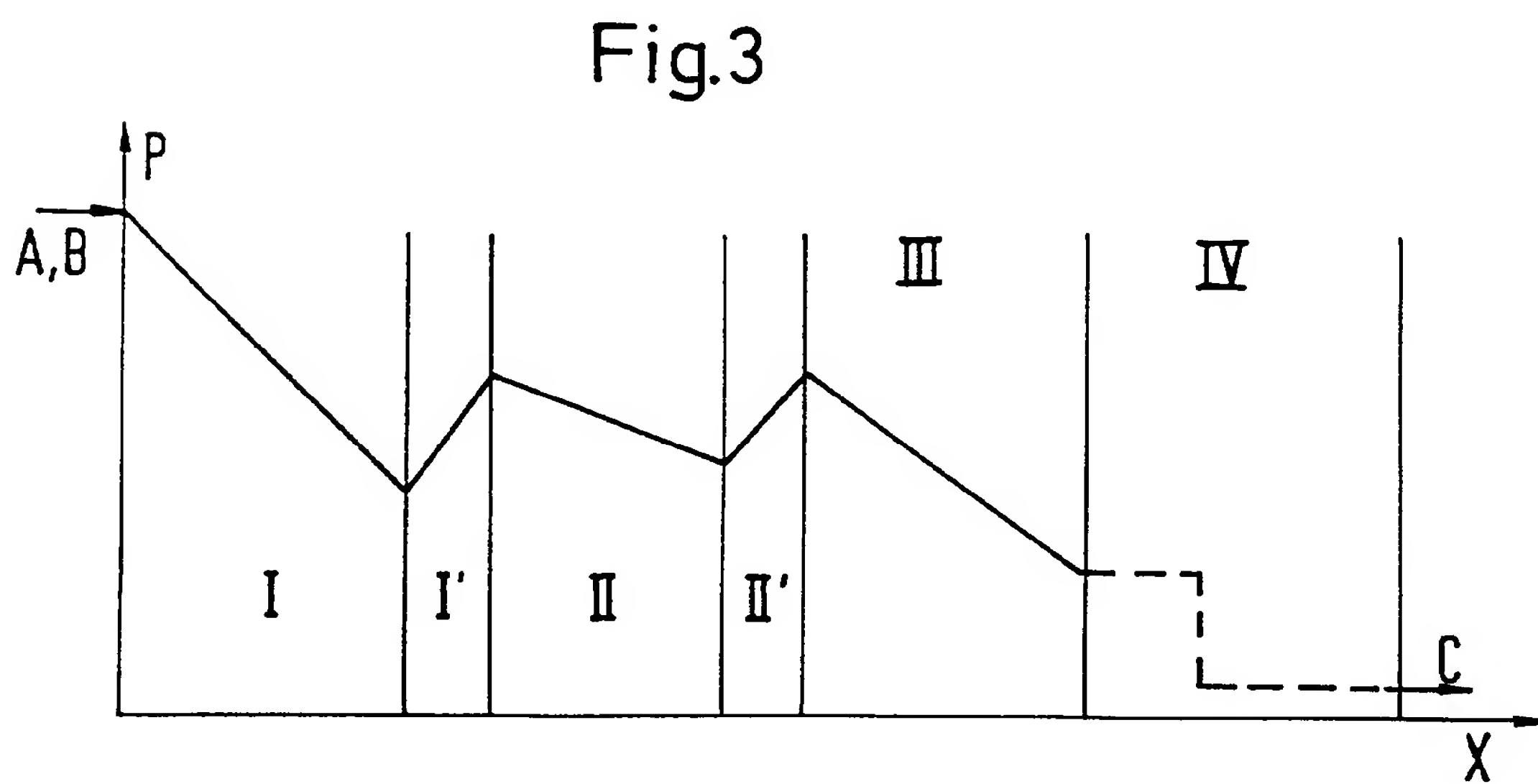
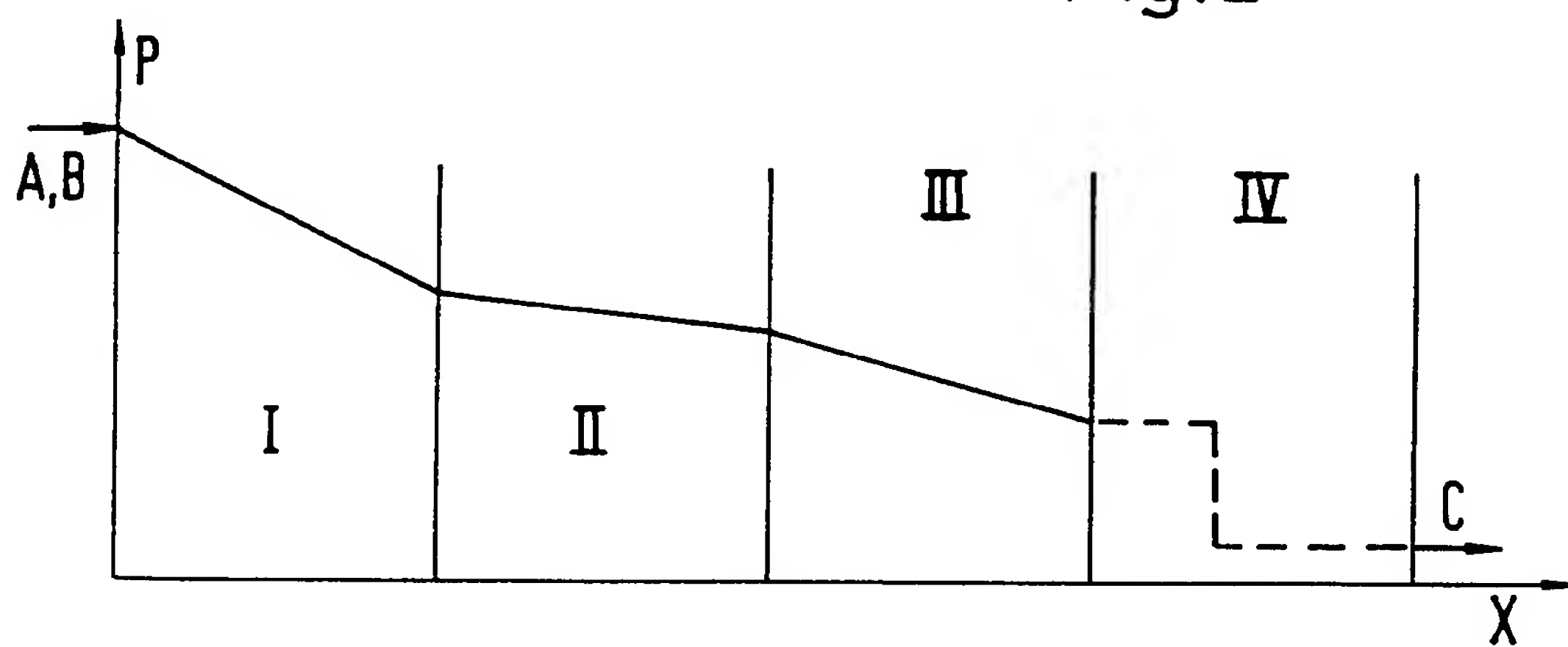
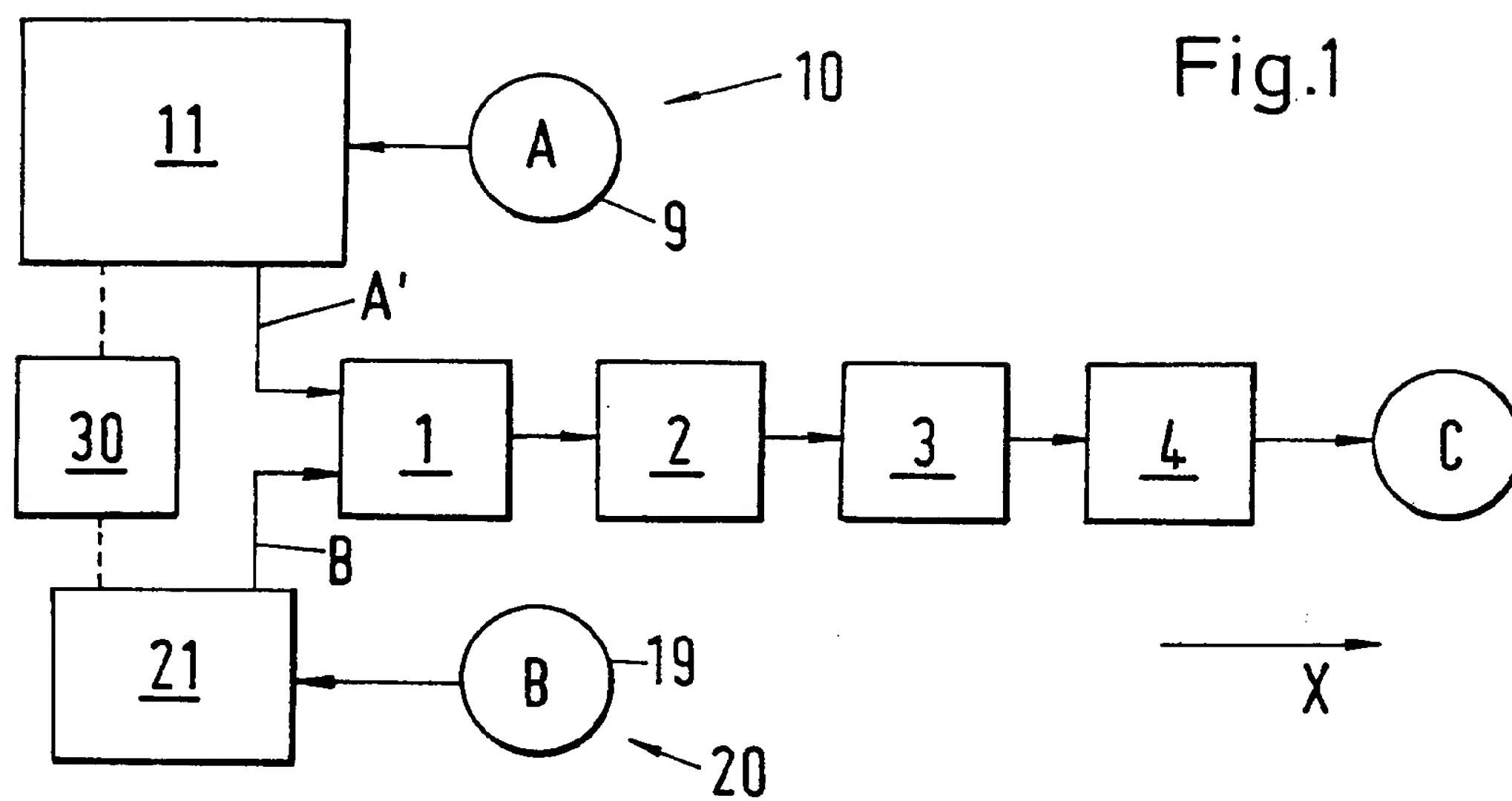
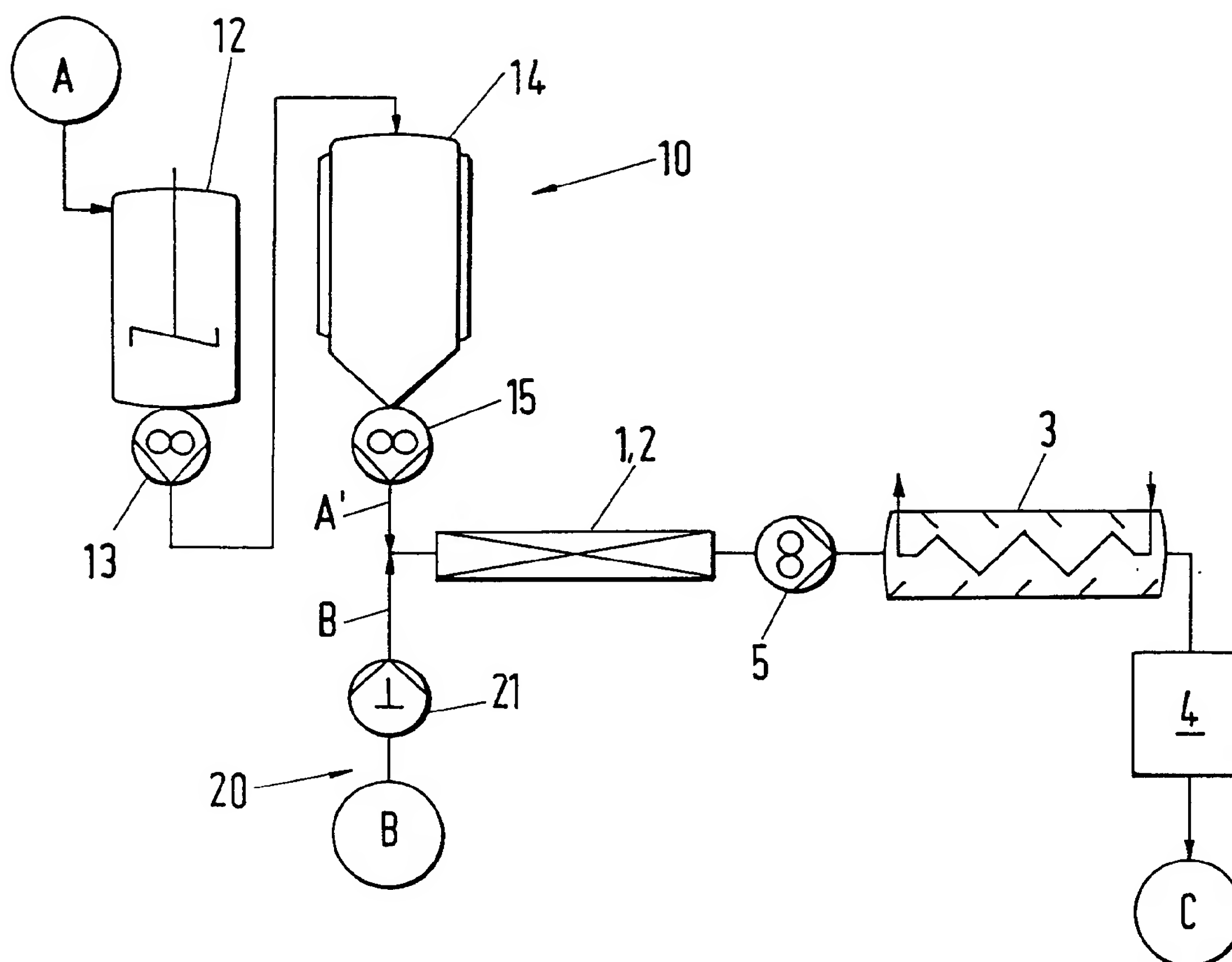


Fig.4





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 81 0098

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	GB-A-1 062 307 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.) * Seite 5, Zeile 5 - Zeile 63; Ansprüche 1,8,9; Abbildungen 1,2 * ---	1-7,9, 11,14,15	B29C44/00 B29C47/64 B29C47/80 B29B9/06 //B29K25:00, B29K105:26
Y	EP-A-0 445 847 (THE DOW CHEMICAL COMPANY)	1-7,9, 11,14,15	
A	* Seite 6, Zeile 45 - Zeile 56; Abbildungen 3-10,17,18 * ---	8,10	
Y	US-A-3 817 669 (MORGAN D. BUCKNER) * das ganze Dokument * ---	1-7,9	
A	CA-A-741 721 (W.R. GRACE & CO.) * Seite 5, Zeile 12 - Zeile 19; Anspruch 1; Abbildung 1 * ---	1,15	
A	EP-A-0 126 459 (MONTEDISON S.P.A.) * Abbildung 1; Beispiel 1 * ---	1,15	
A	US-A-5 000 891 (JAMES R. GREEN) * Spalte 5, Zeile 43 - Spalte 7, Zeile 35; Ansprüche 1,15-19; Abbildung 1 * ---	1,15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 066 977 (SEKISUI KASEIHIN KOGYO KABUSHIKI KAISHA) * Ansprüche 1,2,5 * ---	1,6	B29C C08J B29B
A	US-A-4 201 480 (WILHELM BRAND) * Spalte 3, Zeile 40 - Zeile 55; Abbildungen 1,2 * ---	1,6	
A	EP-A-0 079 012 (MARYLAND CUP CORPORATION)  * Seite 8, letzter Absatz - Seite 9, Absatz 1; Ansprüche 1,2; Abbildungen 1-6 * -----	1,6,10, 11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18. Juli 1994	Prüfer Van Nieuwenhuize, O
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			